

На правах рукописи

ДАВЛЕТШИНА ЛИЛИЯ НИКОЛАЕВНА

**АНОДНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕКСАЦИАНОМЕТАЛЛАТАМИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
ШАЙДАРОВА ЛАРИСА ГЕННАДИЕВНА

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
НОВИКОВ ВЯЧЕСЛАВ ФЕДОРОВИЧ

кандидат химических наук, доцент
КАЗЫМОВА МАРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

Ведущая организация: Казанский государственный технологический университет (КГТУ) им. С.М. Кирова

Защита состоится "15" июня 2006 г. в 14 ч. на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: г.Казань, ул. Кремлевская 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан " " мая 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.Г. Шайдарова

Актуальность темы. Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ) с каталитическим откликом является перспективным направлением исследований в области электроанализа. Этот метод отличается высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью, точностью и экспрессностью определений. Электрокаталитические свойства достигаются за счет иммобилизации редокс-медиаторов на поверхности или в объеме электродов. Редокс-медиаторы способны уменьшить перенапряжение электрохимических реакций и повысить чувствительность определения, в частности, органических соединений, среди которых особое значение имеют биологически активные.

Для модификации электродов в электроаналитической химии все чаще используют графитовые электроды. В качестве модификаторов широко используют оксиды и комплексные соединения металлов 3d- и 4d- переходного ряда. В последнее время большое внимание уделяют электродам, модифицированным гексацианометаллатами (ГЦМ). ГЦМ - это класс полиядерных неорганических соединений с общей формулой – $M^A_a[M^B(CN)_6]_b \cdot xH_2O$, где M^A и M^B ионы переходных металлов с различными формальными степенями окисления, и относящиеся к внешней и внутренней координационной сфере соответственно. Наиболее изученными являются гексацианоферраты металлов (ГЦФМ).

Улучшение свойств ХМЭ с пленками из ГЦМ достигается в результате изменения природы иона металла как во внутренней, так и внешней координационной сфере, а также включения дополнительного 3-d переходного или платинового металла в состав пленки из ГЦФМ. Такие пленки имеют высокую каталитическую активность и стабильность отклика и могут быть использованы при создании химического сенсора или амперометрического детектора в проточных методах анализа, в том числе и в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА).

Разработка новых вольтамперометрических способов определения биологически активных веществ (БАВ) с использованием электродов, модифицированных пленками ГЦМ, представляется актуальной задачей.

В настоящей работе сопоставлены каталитические свойства гексацианометаллатов, осажденных на поверхности графитовых электродов, при электроокислении некоторых аминокислот, углеводов, витаминов и лекарственных соединений. В качестве редокс-медиаторов использованы гексацианоферраты (III) железа (II) (ГЦФ Fe), кобальта (II) (ГЦФ Co), никеля (II) (ГЦФ Co), меди (II)

¹ Научным консультантом является Академик РАЕН и МАНВШ, доктор химических наук, профессор Будников Герман Константинович

(ГЦФ Cu), палладия (II) (ГЦФ Pd), рутения (III) (ГЦФ Ru), гексацианорутенат (III) рутения (III) (ГЦР Ru), а также смешанные гексацианоферраты (III) кобальта (II) и меди (II) (ГЦФ Co-Cu), никеля (II) и палладия (II) (ГЦФ Ni-Pd). Получена информация о возможности использования полученных модифицированных электродов в стационарных и проточных условиях для определения этих соединений в биологических жидкостях, пищевых продуктах и фармпрепаратах.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Казанского государственного университета по теме "Развитие теоретических и прикладных основ методов определения малых количеств биологически активных соединений" (№ гос. регистрации 0120107141) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-33116).

Цель работы:

Разработка новых способов вольтамперометрического определения биологически активных веществ по электрокаталитическому отклику электродов, модифицированных гексацианометаллатами, в стационарном режиме и в условиях проточно-инжекционного анализа.

Научная новизна:

➤ Разработаны способы изготовления ХМЭ на основе гексацианоферратов (III) железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), палладия (II), рутения (II) и гексацианорутената (III) рутения (II), а также смешанного гексацианоферрата (III) кобальта (II) и меди (II), а также гексацианоферрата (III) никеля (II) и палладия (II).

➤ Найдено, что БАВ, относящиеся к разным классам органических соединений (углеводов, аминокислот, витаминов и лекарственных соединений) окисляются на электродах, модифицированных пленками ГЦМ; предложены схемы реакций электроокисления.

➤ Сопоставлены каталитические, метрологические и эксплуатационные характеристики ХМЭ на основе пленок ГЦМ, определены факторы, влияющие на электрохимический сигнал, установлены условия регистрации максимального каталитического эффекта.

➤ Разработаны способы вольтамперометрического определения некоторых БАВ на электродах, модифицированных пленками ГЦМ. Предложены способы определения аминокислот (цистеина, цистина и метионина), углеводов (сорбита, маннита, глюкозы, мальтозы, сахарозы), витаминов (В₁, В₂, В₃), и лекарственных

соединений (гентамицина и инсулина). Установлена возможность использования ХМЭ на основе ГЦМ в качестве амперометрических сенсоров на глюкозу и инсулин.

➤ Изучена стабильность электрокаталитического отклика ХМЭ с пленками ГЦМ в условиях ПИА. Оценена возможность использования электрода, модифицированного пленкой ГЦР Ru, в качестве амперометрического детектора для анализа аминокислот (цистеина, цистина и метионина), витаминов (В₁, В₂, В₃) и лекарственных соединений (инсулина и гентамицина).

Практическая значимость работы:

Использование разработанных ХМЭ на основе неорганических пленок из ГЦМ в качестве электродов-сенсоров или детекторов для ПИА представляет большой интерес для аналитической химии, клинической медицины, контроля качества пищевых продуктов и фармпрепаратов. Предложенные способы определения углеводов, аминокислот и лекарственных соединений в стационарных и проточных условиях с помощью ХМЭ на основе ГЦМ и смешанных пленок на их основе имеют практическое значение. Предложен метод совместного вольтамперометрического определения водорастворимых витаминов группы В на электроде, модифицированном пленкой ГЦР Ru. Разработан способ определения глюкозы и инсулина при совместном присутствии на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd и ГЦР Ru соответственно. Методики апробированы на модельных системах.

На защиту выносятся:

- Способы получения ХМЭ на основе графитовых электродов с электроосажденными пленками ГЦМ. Выбор рабочих условий получения ГЦМ-пленок.
- Результаты исследования электрохимического поведения ГЦМ, осажденных на поверхности графитовых электродов. Выявление факторов, влияющих на вольтамперные характеристики окисления редокс-медиаторов.
- Выбор системы редокс-медиатор – субстрат при электроокислении БАВ на ХМЭ с неорганическими пленками ГЦМ. Нахождение условий регистрации максимального каталитического эффекта.
- Аналитические и метрологические характеристики модифицированных электродов в стационарных условиях и в потоке. Определение рабочих условий регистрации ПИА сигнала при окислении БАВ.
- Новые способы вольтамперометрического определения БАВ (углеводов, аминокислот, витаминов и лекарственных соединений) на ХМЭ с неорганическими пленками ГЦМ.

Апробация работы: Результаты исследований были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: III Всероссийской конференции молодых ученых (Саратов, 2001), Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001), XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Казань, 2003), IV Всероссийской конференции молодых ученых “Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Саратов, 2003), III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2003), VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2004" (Уфа, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России 2004" (Клязьма, 2004), Всероссийской научной конференции "Электроаналитика-2005" (Екатеринбург, 2005), II Международного симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии" (Краснодар, 2005), Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов–2006" (Москва, 2006).

Публикации: По результатам работы опубликовано 4 статьи и 12 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав результатов и их обсуждения, выводов, списка используемой литературы и приложения. Работа изложена на 190 страницах, содержит 59 рисунков, 44 таблицы и список литературы из 194 наименований.

Первая глава (литературный обзор) содержит описание способов получения пленок ГЦМ на поверхности электродов. Сопоставлены электрохимические свойства ГЦМ, используемых в качестве модификаторов индикаторных электродов. Описаны примеры использования ХМЭ на основе ГЦМ и смешанных пленок на их основе в анализе органических и неорганических соединений. Во второй главе изложены задачи и условия проведения эксперимента. Третья глава посвящена разработке ХМЭ на основе ГЦМ и смешанных пленок на их основе. В четвертой главе приведены данные по электрокаталитическому окислению БАВ на графитовых электродах, модифицированных ГЦМ пленками. В пятой главе предлагаются аналитические способы определения БАВ в стационарных и проточно-инжекционных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию вольтамперограмм проводили на полярографе ПУ-1 и потенциостате ПИ-50-1-1. В работе использовали трехэлектродную ячейку. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая проволока. В качестве индикаторных электродов использовали электрод из стеклоуглерода (СУ), угольно-пастовый электрод (УПЭ), химически модифицированные электроды. Геометрическая поверхность СУ составляла 0.30 см^2 (d 3.1 мм), а УПЭ – 0.25 см^2 (d 2.8 мм) и 0.20 см^2 (d 2,5 мм). УПЭ готовили из активированного угля, используя в качестве связующего вещества вазелиновое масло. В качестве модификаторов использовали ГЦМ. Осаждение неорганических полимерных ГЦМ пленок на поверхности СУ и УПЭ проводили методом циклической вольтамперометрии или методом потенциостатического электролиза.

Для ПИА была использована установка представленная на рис. 1, включающая перистальтический насос типа "ДЛВ-1" (1), инжектор (2), смеситель (3), электрохимическую ячейку ($V = 200$ мкл) (4) и регистрирующее устройство - полярограф (5), совмещенный с самописцем (6).

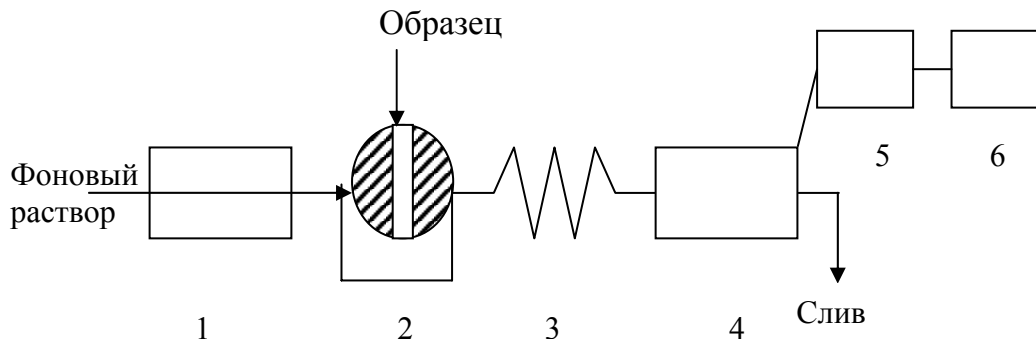


Рис. 1. Схема ПИА для определения органических соединений

В качестве объектов исследования использовали следующие органические соединения: аминокислоты (глицин, серин, цистеин, цистин и метионин), углеводы (сорбит, манит, глюкоза, мальтоза и сахароза), витамины группы В (тиамин, рибофлавин, пиридоксин) и лекарственные соединения (инсулин, гентамицин).

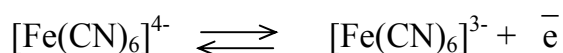
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Графитовые электроды, модифицированные гексацианометаллатами

Предварительно были установлены условия получения ХМЭ и изучены электрохимические свойства осажденных на СУ неорганических пленок ГЦМ. Существует несколько способов получения этих пленок, например, электроосаждение методом потенциостатического электролиза или циклической вольтамперометрией. Последний способ показал наилучшие результаты. Поэтому осаждение ГЦМ пленки проводили путем циклического изменения потенциала.

Электрохимические свойства ГЦФМ определяются, главным образом, природой 3d-переходного металла во внешней сфере неорганического цианокомплекса. На циклической вольтамперограмме, полученной на электроде, покрытом пленкой ГЦФ Fe, регистрируется две пары анодно-катодных пиков (табл. 1). Пик при E 0.30 В обычно относят к окислению комплексного иона железа (II), то есть к редокс-паре $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, а пик при E 1.00 В связан с окислением внешнесферного иона железа и относится к редокс-паре $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Смена внешнесферного иона железа на другой переходный металл приводит к изменению

высоты и смещению этих пиков, а иногда и к изменению формы вольтамперограммы. Во всех случаях в реакции по первой ступени участвуют цианидные комплексы железа:



Электрохимические свойства ГЦМ, обладающих ионообменными свойствами, зависят от природы катиона фонового электролита. На вольтамперограмме ГЦФ Со в зависимости от природы катиона регистрируется одна или две пары анодно-катодных пиков (рис.2). Лучшие вольтамперные характеристики регистрируются при получении пленки на фоне натриевых солей и последующем сканировании на фоне калиевых солей. В этом случае наблюдаются четырехкратное превышение высоты пиков.

Отличия в электрохимическом поведении полученных ГЦФ-пленок можно связать с различиями в составе координационной сферы металла, которые являются следствием различного содержания анионных вакансий в кристаллической решетке.

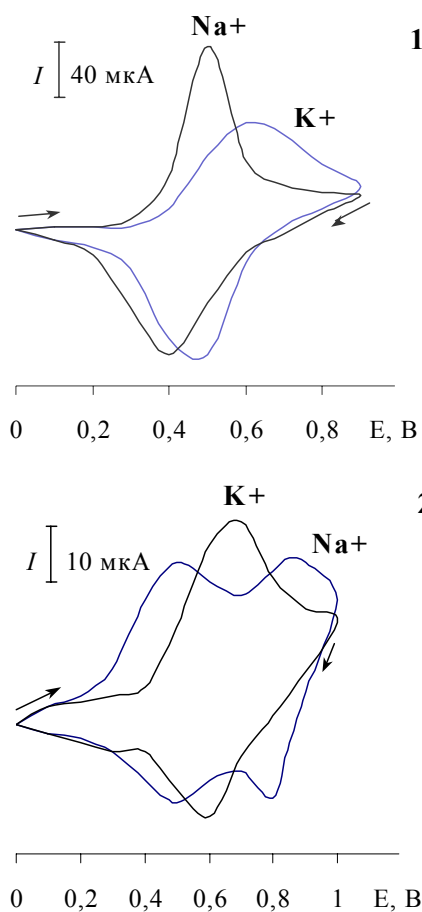


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, регистрируемые на фоне сульфатных солей K^+ и Na^+ на ХМЭ с ГЦФ Со, полученной из раствора 0.1 М K_2SO_4 (1), 0.1 М Na_2SO_4 (2)

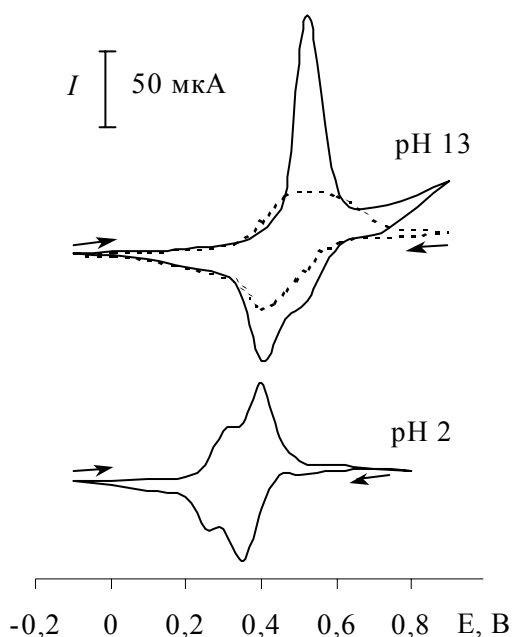


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni в различных средах на фоне 0.1 М KCl

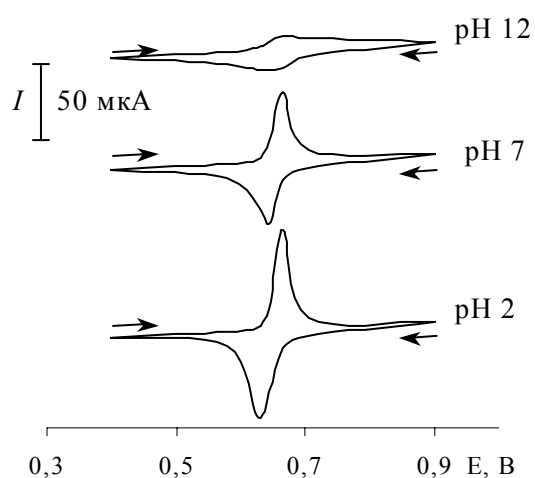


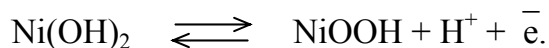
Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с пленкой ГЦФ Cu в различных средах

На вольтамперограммах, полученных на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni в растворах соли калия, кроме пика окисления комплексных ионов железа при E 0.40 В, имеется еще одна пара анодно-катодных пиков при ~ 0.30 В (рис.3).

На вольтамперограмме, полученной на СУ с пленкой ГЦФ-Cu, переход редокс-пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ наблюдается при потенциале 0.65 В. Более выраженные пики с большей высотой наблюдаются на фоне калиевых солей.

Кроме природы катиона фонового электролита на форму вольтамперограмм ГЦМ сильное влияние оказывает pH раствора. Как видно из рис.4, с увеличением pH раствора высота пиков на вольтамперограммах окисления ГЦФ Cu уменьшается. В щелочной среде ГЦМ разрушаются с образованием соответствующих гидроксидов.

В случае ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni после многократного сканирования потенциала в щелочной среде на вольтамперной кривой происходит формирование одной четко выраженной пары анодно-катодных пиков, причем в области потенциалов, характерной для металлического никеля (рис.3). Это, вероятно, связано с изменением природы электродного процесса. В щелочной среде электроактивными могут стать гидроксо- частицы никеля(II):



На вольтамперной кривой, регистрируемой на электроде с пленкой из ГЦФ Ru, в области потенциалов от -0.2 до 1.5 В, наблюдаются три хорошо выраженных анодно-катодных пиков.

Аналогичная картина наблюдается и в случае ХМЭ с пленкой ГЦР Ru (рис.5). Электрохимические реакции при потенциале 0.05 В обычно относят к редокс-паре Ru(III/II), а пики при потенциалах 0.80 В и 1.05 В - к окислению частиц Ru(III) и Ru(IV), связанных с оксо- и цианогруппами:

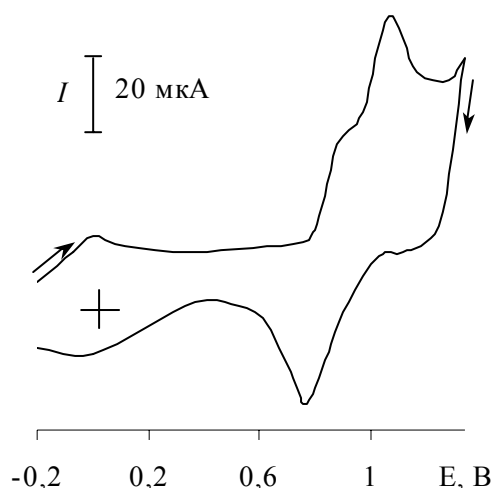
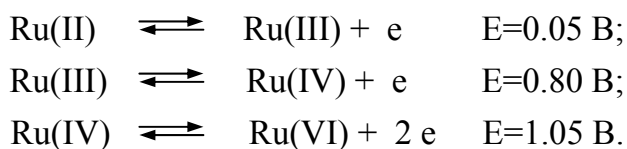


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма, полученная на ХМЭ с ГЦР Ru на фоне 0.01 М H₂SO₄



Отличие в электрохимических характеристиках гексацианометаллатов рутения по сравнению с другими ГЦФМ состоит в том, что рутений может окисляться до более высоких степеней окисления, чем +3 с образованием оксо-рутениеевых частиц.

Установлено, что для пленок ГЦФ Fe, ГЦФ Ni и ГЦФ Cu наиболее выраженные пики наблюдаются в растворе калиевых солей, а для ГЦФ Со – в растворе натриевых солей (табл.1).

Таблица 1

Влияние природы катиона фонового электролита и pH раствора на вольтамперные характеристики окисления ГЦФМ, осажденных на СУ

Электрод \ Среда		Кислая		Нейтральная		Щелочная	
		Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺
ГЦФ Fe	E, В	0.40 0.90	0.30 1.00	–	–	–	–
	I, мкА	170 190	220 240	–	–	–	–
ГЦФ Со	E, В	0.70	0.75	0.45	0.55	0.18 0.54	0.20 0.50
	I, мкА	30	26	56	40	22 12	31 22
ГЦФ Ni	E, В	0.30	0.40	0.43	0.35	0.50	0.50
	I, мкА	43	56	59	68	305	485
ГЦФ Cu	E, В	0.60	0.70	0.55	0.65	–	–
	I, мкА	46	50	27	45	–	–
ГЦФ Pd	E, В	0.68	0.70	–	–	–	–
	I, мкА	6.0	8.0	–	–	–	–

Для пленок ГЦФ Ru и ГЦР Ru характерно отсутствие влияния катиона фонового электролита.

Электроды с пленкой из ГЦФ Fe, можно использовать только в кислой среде, ГЦФ Cu – в кислой и нейтральной средах, а ГЦФ Со и ГЦФ Ni – в широкой области pH. ГЦМ палладия (II) и рутения (III) имеют воспроизводимую форму только в кислой среде.

При непрерывном использовании электродов с пленками ГЦФ переходных металлов электрохимический отклик сохраняет стабильность только в течение ~3.0 часов. Включение платинового металла в состав кристаллической структуры индивидуальной ГЦФ-пленки позволяет повысить её стабильность. Например, если модифицированный ГЦФ-пленкой электрод выдерживать, а затем хранить в растворе соли хлорида рутения (III), то устойчивость отклика электрода сохраняется в течение 8 или до 24 часов соответственно. В отличие от ГЦФМ, пленки из ГЦР Ru являются более устойчивыми, электроды на их основе можно использовать в течение нескольких месяцев. Повышение стабильности пленки наблюдается в результате перекрестного связывания частиц гексацианометаллатов ионами платинового металла. Включение ионов рутения в пленку препятствует её растворению из-за образования оксо-мостиков рутения (Ru-O) в пленке ГЦМ.

Близкая структура многих гексацианоферратов металлов создает основу для синтеза смешанных гексацианоферратов с двумя ионами металлов во внешней сфере, которые отличаются лучшими электрохимическими и электрокаталитическими свойствами по сравнению с индивидуальными ГЦФ.

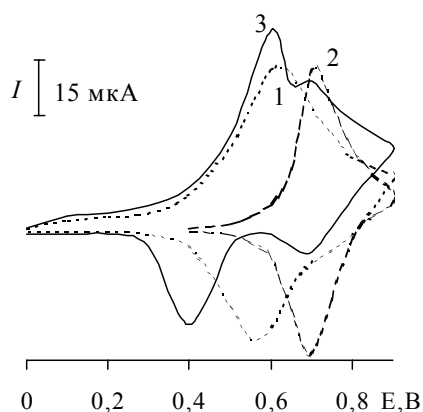


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы осаждения ГЦФ Co (1), ГЦФ Cu (2), ГЦФ Co-Cu (3) на фоне 0.1 М K_2SO_4

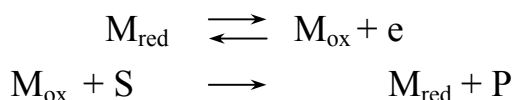
Рассмотрено влияние природы катиона фонового электролита на электрохимические свойства смешанного ГЦФ. Лучшие вольтамперные характеристики для смешанных пленок получены в растворе калиевых солей (рис. 6).

Смешанные ГЦФ обладают рядом преимуществ по сравнению с индивидуальными ГЦФ: улучшаются вольтамперные характеристики пленок, что влияет на каталитическую активность металлокомплекса. Кроме того, повышается химическая и электрохимическая стабильность ХМЭ, которая сохраняется в течение рабочего дня (8 часов).

2. Электрокаталитическое окисление биологически активных веществ на электродах, модифицированных гексацианометаллатами

Исследовано электрохимическое поведение углеводов (сорбита, манита, глюкозы, мальтозы и сахарозы), аминокислоты (глицина, серина, цистеина, цистина и метионина), витаминов группы В (тиамина, рибофлавина, пиридоксина) и лекарственных соединений (инсулина, гентамицина) на электродах, модифицированных гексацианометаллатами. На немодифицированном электроде исследуемые субстраты либо окисляются в далекой анодной области, либо не

окисляется вовсе в рабочей области потенциалов. Установлена электрокаталитическая активность ХМЭ с ГЦМ пленками при электроокислении рассматриваемых БАВ. Механизм электроокисления можно представить известной схемой: медиатор M_{red} вступает в обратимую электрохимическую реакцию с образованием частиц M_{ox} , которые вступают в химическую реакцию с субстратом S , образуя продукты реакции P :



Регенерация частиц медиатора позволяет отнести этот процесс к каталитическому, экспериментально наблюдаемому в приросте тока медиатора в присутствии субстрата по сравнению с током, регистрируемым в его отсутствие.

Выбор пары редокс-медиатор/субстрат определяется природой металлов, входящих в состав металлокомплекса, условиями регистрации аналитического сигнала, а также природой определяемого соединения.

2.1. Электроокисление углеводов

При изучении электрохимического поведения углеводов на ХМЭ на основе ГЦМ установлено, что электрокаталитическое окисление этих соединений происходит только на неорганической пленке ГЦФ Ni в сильно щелочной среде. В качестве примера приведена вольтамперограмма окисления глюкозы на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni (рис. 7).

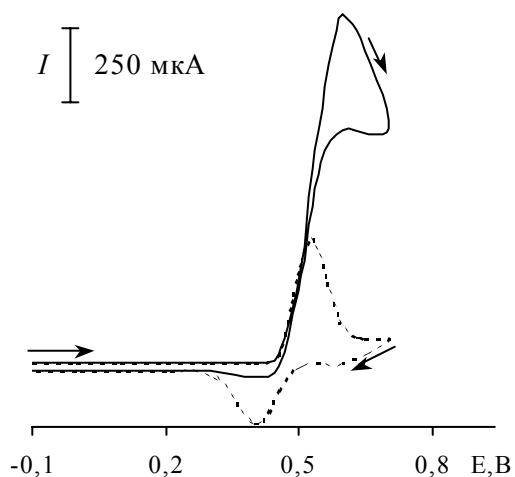
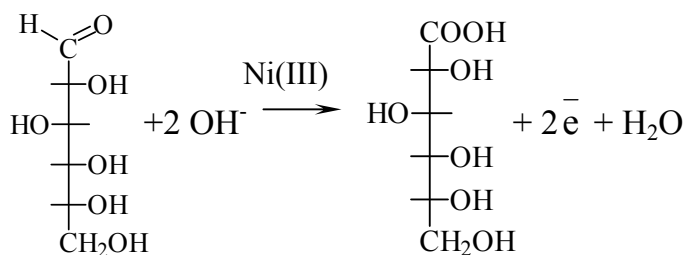


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма, полученная на ХМЭ с ГЦФ Ni отсутствие (- -) и в присутствии (—) $1 \cdot 10^{-2}$ М глюкозы

На ХМЭ глюкоза окисляется до глюконовой кислоты при потенциалах окисления модификатора со значительным ростом тока по отношению к току окисления модификатора. Электродный процесс включает образование каталитически активных оксо- и гидроксо-частиц Ni(III), которые окисляют глюкозу:



Итак, на немодифицированном электроде глюкоза не окисляется, а при ее окислении на ХМЭ наблюдается катализ по току и по потенциалу (табл. 2).

Таблица 2

Вольтамперные характеристики электроокисления $1 \cdot 10^{-2}$ М углеводов на СУ и ХМЭ с пленками ГЦФ Ni и ГЦФ Ni-Pd (0.1 М КОН) и ГЦР Ru (0.01 М H₂SO₄), $v = 100$ мВ/с

Субстрат (S)	E _s , В	I _s , мкА	ГЦМ	E _{мод} , В	I _{мод} , мкА	E _{кат} , В	I _{кат} , мкА	I _{кат} /I _{мод}
Сорбит	—	—	ГЦФ Ni-Pd	0.50	120	0.55	312	2.6
Маннит	1.40	23		0.50	120	0.55	276	2.3
Мальтоза	1.40	28		0.50	120	0.55	216	1.8
Сахароза	—	—		0.50	120	0.55	180	1.5
Глюкоза	—	—		0.50	120	0.55	660	5.5
Глюкоза	—	—	ГЦФ Ni	0.50	500	0.55	1250	2.5
Сорбит	1.40	20	ГЦР Ru	0.80	26	0.80	27	—
				1.05	40	1.10	120	3.0

Каталитический эффект рассчитывали как отношение каталитического тока окисления субстрата ($I_{\text{кат}}$) к току окисления модификатора ($I_{\text{мод}}$). Для глюкозы $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}} = 2.5$.

При использовании в качестве медиатора ГЦР Ru, который имеет устойчивые электрохимические свойства только в кислой среде, электрокатализ наблюдали только при окислении сорбита. При этом каталитический эффект равен 3.0.

Как и предполагалось, использование смешанных ГЦФ привело к увеличению каталитической активности ХМЭ. При окислении глюкозы на смешанной пленке ГЦФ Ni-Pd наблюдается более, чем 2-кратное увеличение каталитического эффекта по сравнению с ГЦФ Ni (табл. 2). Несмотря на резкое уменьшение величина тока

окисления медиатора при переходе от ГЦФ Ni к ГЦФ Ni-Pd, что указывает на уменьшение электроактивных центров на поверхности электрода, каталитический эффект ХМЭ растет – $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}} = 5.5$.

Сопоставление каталитической активности ГЦМ с электроосажденными на СУ кристаллитами Ni (рис. 8) приводит к выводу о том, что оксо- и гидроксо-частицы никеля, полученные из ГЦМ-пленки обладают большей каталитической активностью, чем из металлического осадка. Причем при уменьшении скорости наложения потенциала каталитический эффект растет.

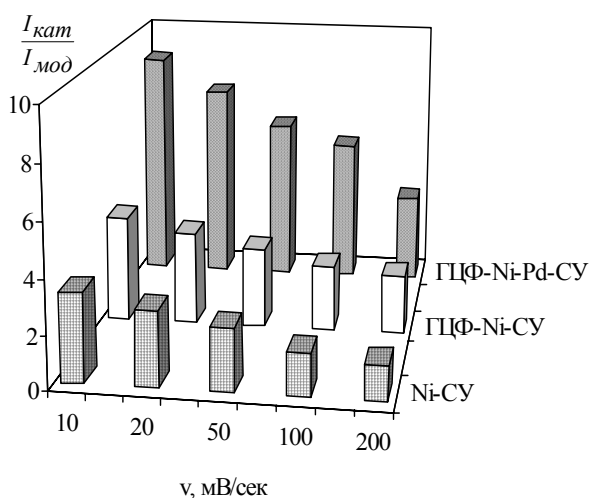


Рис. 8. Зависимость каталитического эффекта при окислении глюкозы ($C=1 \cdot 10^{-2}$ М) на ХМЭ от скорости наложения потенциала при регистрации вольтамперограммы на фоне 0.1 М КОН

2.2. Электроокисление аминокислот

Среди аминокислот выявлены каталитические эффекты при окислении глицина, серина, цистеина и цистина на ХМЭ с пленками ГЦФМ (табл.3).

Таблица 3

Вольтамперные характеристики окисления 1×10^{-3} М аминокислот на ХМЭ с ГЦФМ

Субстрат (S)	V, мВ/сек	Фон C=0.1 М	Медиатор	E _{МОД} , В	I _{МОД} , мкА	E _{КАТ} , В	I _{КАТ} , мкА	I _{КАТ} /I _{МОД}
Глицин	100	KOH	<i>ГЦФ Ni</i>	0.50	760	0.70	1140	1.5
Серин	100			0.50	760	0.55	1220	2.0
Цистеин	100	HCl	<i>ГЦФ Fe</i>	0.90	240	1.05	655	2.7
	20	Na ₂ SO ₄	<i>ГЦФ Co</i>	0.43	10	0.44	22.5	2.3
	100	K ₂ SO ₄	<i>ГЦФ Cu</i>	0.70	27	0.80	214	7.9
	20	K ₂ SO ₄	<i>ГЦФ Co-Cu</i>	0.70	7	0.70	100	14.3
	20	KOH	<i>ГЦФ Ni</i>	0.30 0.50	0.6 570	0.40 0.60	54 660	90 1.2
	20	KOH	<i>ГЦФ Ni-Pd</i>	0.40 0.50	0.7 13	0.40 0.60	93 41	132 2.4
Цистин	20	KOH	<i>ГЦФ Ni</i>	0.50	570	0.60	670	1.2

Электрокатализ глицина и серина происходит только на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni и только в щелочной среде. Окисление аминокислот, вероятно, происходит с участием гидроксильной и карбоксильной групп. При этом наблюдается небольшой прирост тока, особенно в присутствии глицина, но значительное уменьшение перенапряжения окисления этих соединений (более 500 мВ).

Электрокаталитическое окисление цистеина до цистина происходит на всех рассматриваемых ХМЭ с пленками ГЦФМ в широком интервале pH (табл. 3). Величина каталитического эффекта зависит как от природы медиатора, так и природы фонового электролита и pH раствора. Каталитическая активность ГЦФ Fe, ГЦФ Pd и ГЦФ Ru проявляется только в кислой среде, например, на фоне 0.1 М раствора HCl. В нейтральной среде можно использовать пленки из ГЦФ Co и ГЦМ Cu, причем на ХМЭ с пленкой ГЦФ Co больший каталитический эффект фиксируется на фоне 0.1 М раствора Na₂SO₄, а на ХМЭ с пленкой ГЦФ Cu – при использовании в качестве фонового электролита 0.1 М K₂SO₄. Электрокаталитическое окисление цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni с большим эффектом наблюдается в щелочной среде. При этом в кислой и нейтральной средах окисление цистеина наблюдается при потенциалах, характерных для редокс-пары цианидных комплексов железа Fe(CN)₆²⁻/Fe(CN)₆³⁻, а в щелочной среде – при потенциалах окисления редокс-пары Ni(II)/Ni(III). Следует отметить, что на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni катализ по току и по потенциалу наблюдается в большей степени: E_{кат} = 0.40 В и I_{КАТ}/I_{МОД} = 90.

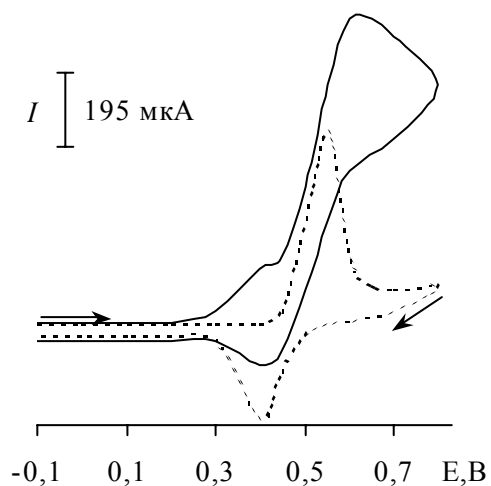
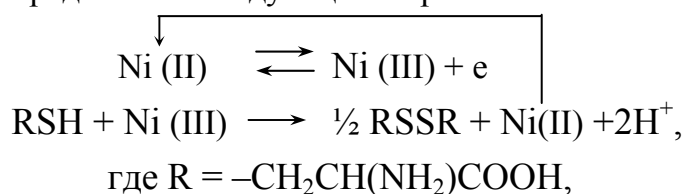


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni в отсутствие (---) и в присутствии (—) 10^{-2} М цистеина (2) на фоне 0.1 М КОН.

На вольтамперограмме окисления цистеина на этом электроде наблюдаются два пика (рис. 9). Первый пик регистрируется при E 0.40 В. В этой области потенциалов на фоновой кривой наблюдается незначительный максимум тока, по величине на два порядка меньше тока окисления медиатора при E 0.60 В, который можно отнести к окислению частиц медиатора меньшего размера. Механизм электродного процесса можно представить следующим образом:



При потенциалах второго пика, возможно, окисляется цистин — продукт электроокисления цистеина. Действительно цистин окисляется на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni при E 0.60 В, то есть в той же области потенциалов (табл.3).

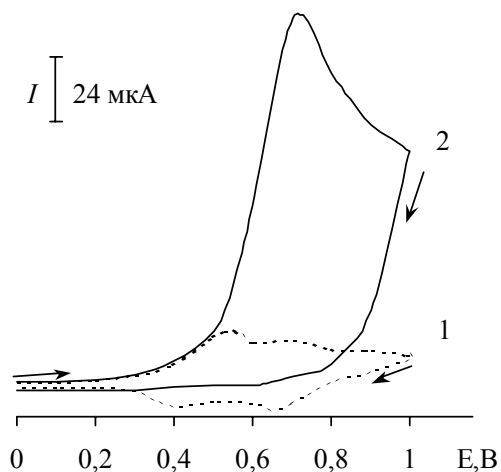


Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма, полученная на ХМЭ с пленкой ГЦФ Co-Cu в отсутствие (1) и в присутствии (2) $1 \cdot 10^{-2}$ М цистеина на фоне 0.1 М K_2SO_4

Как и предполагалось, использование смешанных ГЦФ пленок приводит к увеличению каталитической активности этих электродов по отношению к исследуемым соединениям, что позволяет изменить чувствительность вольтамперометрического определения. Кроме того, использование ХМЭ с такими пленками позволяет повысить стабильность каталитического отклика электродов в различных средах. На рис. 10 приведена вольтамперограмма окисления цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦФ Co-Cu. На ХМЭ с пленкой ГЦФ Co-Cu регистрируется 2-х и 7-кратное увеличение каталитического эффекта по отношению к индивидуальному ГЦФ Cu и ГЦФ Co соответственно (табл.3).

ХМЭ с пленкой ГЦР Ru проявляет каталитическую активность при окислении всех серосодержащих аминокислот (табл. 4). При окислении цистеина на фоне H_2SO_4 (рН 2) на вольтамперограмме наблюдаются два пика при E 0.50 и 1.10 В. Высота этих пиков линейно зависит от концентрации цистеина.

Таблица 4

Вольтамперные характеристики электроокисления 1×10^{-3} М аминокислот на СУ и ХМЭ с пленкой ГЦР Ru на фоне 0.01 М H_2SO_4 , $v = 100$ мВ/сек

Субстрат (S)	$E_{\text{МОД}}$, В	$I_{\text{МОД}}$, мкА	$E_{\text{КАТ}}$, В	$I_{\text{КАТ}}$, мкА	$I_{\text{КАТ}}/I_{\text{МОД}}$
Цистеин	0.50	1.6	0.50 1.10	16	10 5.0
	0.80	36		218	
	1.05	38			
Цистин	0.80	36	1.10	132	2.6
	1.05	38			
Метионин	0.80	36	1.00	120	2.3
	1.05	38			

Первый пик проявляется в области окисления модификатора с участием редокс-пары -Ru(IV)O/-Ru(III) и соответствует окислению цистеина до цистина, а второй пик соответствует окислению цистина. Регистрируемый аналогичный прирост тока в этой же области потенциалов (E 1.10 В) при окислении цистина служит подтверждением сделанного предположения (табл. 4). При электроокислении метионина максимум каталитического тока регистрируется при $E_{\text{п}}$ 1.00 В. В этом случае в роли катализатора, вероятнее всего, выступают оксо-частицы Ru(IV) . Электрокатализ проявляется только в кислой среде. Увеличение рН даже на единицу приводит к ухудшению формы пиков, уменьшению и даже исчезновению пиков.

Найдены условия регистрации максимального каталитического эффекта при окислении цистеина в зависимости от рН среды. На рис. 11 представлены диаграммы зависимости регистрируемого каталитического эффекта от природы модификатора в различных средах. В кислой среде максимальный каталитический эффект наблюдается на ХМЭ с ГЦР Ru, в нейтральной среде – с ГЦФ Co-Cu (рис. 11), а в щелочных растворах – с ГЦФ Ni и ГЦФ Ni-Pd (табл.3).

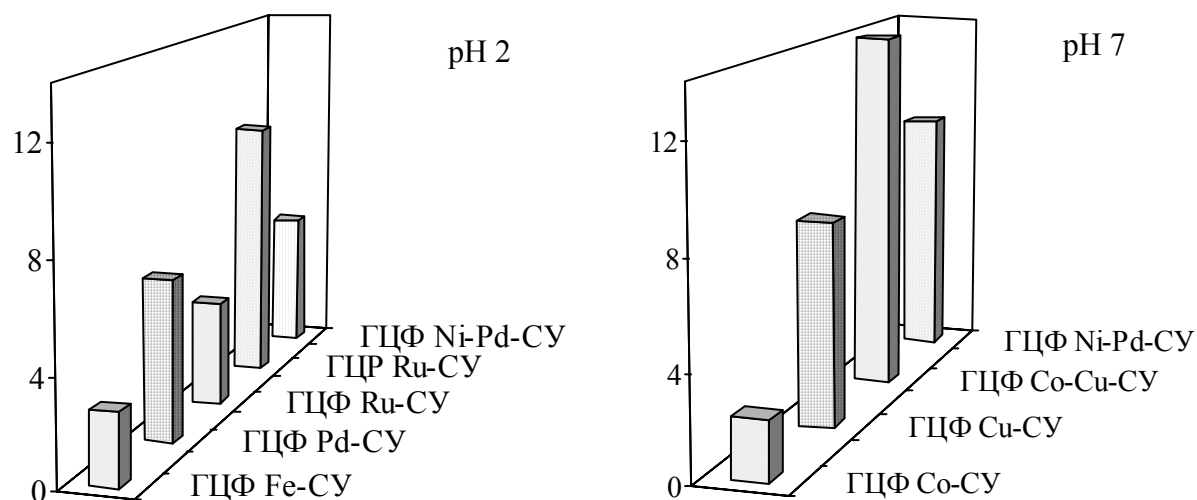


Рис. 11. Зависимость каталитического эффекта при окислении цистеина от природы модификатора в различных средах

2.3. Электроокисление витаминов группы В

Установлено, что на УПЭ, модифицированном пленкой ГЦР Ru, происходит электрокаталитическое окисление витаминов В₁, В₂ и В₆. Эти витамины окисляются на немодифицированных графитовых электродах по-разному: окисление тиамина (В₁) и пиридоксина (В₆) протекает необратимо при $E_{\text{п}}$ 1.25 В, в случае рибофлавина (В₂) на вольтамперограмме наблюдается обратимая пара анодно-катодных пиков в области ~ 0.0 В, при этом на анодной ветви происходит окисление восстановленной формы рибофлавина (табл.5). Окисление его исходной формы не происходит в рабочей области потенциалов.

Таблица 5

Вольтамперные характеристики электроокисления водорастворимых витаминов группы В ($C = 1 \times 10^{-3}$ М) на УПЭ и ХМЭ с пленкой ГЦР Ru на фоне 0.01 М H₂SO₄

Субстрат	УПЭ		ХМЭ		
	$E_{\text{п}}$, В	$I_{\text{п}}$, мкА	$E_{\text{п}}$, В	$I_{\text{п}}$, мкА	$I_{\text{КАТ}}/I_{\text{МОД}}$
Тиамин (В ₁)	1.23	5	1.00	41	4.5
Рибофлавин (В ₂)	-0.1	5	1.10	8	1.6
Пиридоксин (В ₆)	1.25	3	0.90	63	6.7

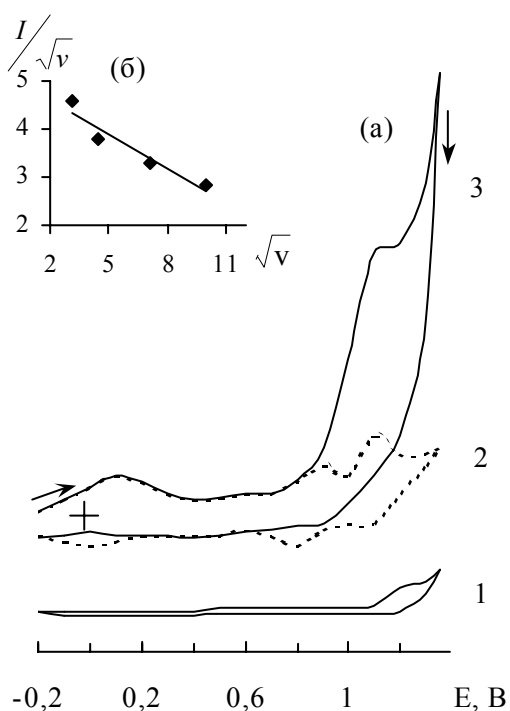


Рис. 12. а) Циклические вольтамперограммы, полученные на УПЭ и ХМЭ с ГЦР Ru в отсутствие (2) и в присутствии 1×10^{-3} моль/л тиамин (1, 3) на фоне 0.01 М H₂SO₄; (б) график зависимости величины I/\sqrt{v} от \sqrt{v} при окислении тиамин на ХМЭ

На ХМЭ удастся уменьшить перенапряжение окисления субстратов, например, для витаминов В₁ и В₆ – на ~ 200 мВ (табл.4). Электроокисление витаминов В₁, В₂ и В₆, на ХМЭ происходит при $E > 0.80$ В, то есть при потенциалах окисления модификатора с участием редокс-пары Ru(III) / Ru(IV) (рис. 12, а). Величина тока пика окисления витаминов В₁ и В₆ на ХМЭ многократно превышает значение тока пика окисления модификатора (табл. 5) и линейно зависит от концентрации субстрата. При изучении зависимости величины тока от скорости наложения потенциала был получен отрицательный наклон линейной зависимости I/\sqrt{v} от \sqrt{v} (рис.12, б), что указывает на кинетический характер тока. Все эти факты указывают на каталитическую активность электрогенерируемых на ХМЭ частиц Ru(IV) по отношению к витаминам В₁, В₂ и В₆. Максимальный каталитический эффект наблюдается в случае витамина В₆.

2.4. Электроокисление лекарственных соединений

Каталитическая активность металлокомплекса ГЦР Ru установлена и при окислении некоторых лекарственных соединений: инсулина и гентамицина (табл.6).

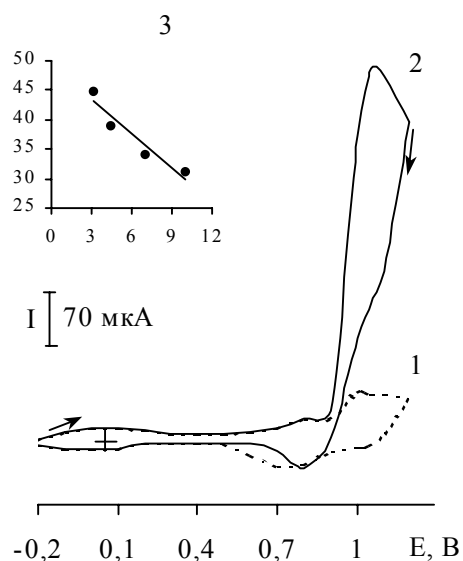


Рис. 13. Циклические вольтамперограммы, полученные на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru в отсутствие (1) и в присутствии 1×10^{-3} М инсулина (2) на фоне 0.01 М H_2SO_4 ; (3) график зависимости величины I/\sqrt{v} от \sqrt{v} при окислении инсулина на ХМЭ

Инсулин в структуре молекул имеет три дисульфидных мостика, поэтому можно предположить схожесть механизмов электроокисления инсулина и цистина. Действительно, при окислении пептида, как и в случае цистина, на вольтамперограмме регистрируется увеличение пика окисления модификатора, характерного для редокс-пары Ru(IV)/(VI) (рис. 13). Ток пика линейно увеличивается с ростом концентрации субстрата и многократно (в 10 раз) превышает величину тока окисления модификатора. На немодифицированном СУ инсулин не окисляется.

Электроокисление гентамицина на немодифицированном СУ протекает при Е 1.40 В. На ХМЭ пик окисления гентамицина регистрируется при потенциале 0.80 В. В этом случае в роли катализатора выступают оксо-частицы Ru(IV) .

Таблица 6

Вольтамперные характеристики окисления лекарственных соединений на ХМЭ с ГЦР Ru

Субстрат	V , мВ/сек	E_s , В	I_s , мкА	$E_{\text{мод}}$, В	$I_{\text{мод}}$, мкА	$E_{\text{кат}}$, В	$I_{\text{кат}}$, мкА	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Инсулин ($C = 1 \times 10^{-4}$ М)	20	—	—	0.80 1.05	18 14.4	0.80 1.10	18 144	— 10.0
Гентамицин ($C = 1 \times 10^{-2}$ М)	100	1.40	71	0.80 1.05	30 64	0.80 1.05	120 60	4.0 —

При изучении зависимости величины тока пика окисления субстрата от скорости наложения потенциала был получен отрицательный наклон линейной зависимости I/\sqrt{v} от \sqrt{v} для инсулина и положительный наклон – для гентамицина, что указывает на кинетическую и адсорбционную природу тока окисления инсулина и гентамицина соответственно. На основании полученных результатов можно предположить механизм медиаторного электрокатализа. Катализ по потенциалу проявляется в уменьшении потенциала окисления субстрата. Катализ по току проявляется в 10- и 4-кратном увеличении тока пиков окисления инсулина и гентамицина по отношению к току окисления модификатора (табл. 6).

3. Применение электродов, модифицированных гексацианометаллатами, для определения биологически активных веществ

Электрокаталитический отклик ХМЭ с ГЦМ пленками был использован для вольтамперометрического определения БАВ. Электрокаталитическое окисление углеводов происходит только в щелочной среде на ХМЭ на основе ГЦФ Ni или ГЦФ Ni-Pd, но лучшие результаты получены на последнем электроде. При окислении серосодержащих аминокислот в кислой среде лучшим модификатором является ГЦР Ru. На ХМЭ с этим же модификатором обнаружен каталитический эффект при окислении витаминов группы В и лекарственных соединений. Разработаны способы определения углеводов на электроде с пленкой ГЦФ Ni-Pd, а цистеина, цистина, метионина, витаминов В₁, В₂, В₆, инсулина и гентамицина на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru. Аналитические характеристики приведены в таблицах 7-8.

Таблица 7

Аналитические характеристики определения углеводов на СУ с пленкой ГЦФ Ni-Pd

Субстрат	Диапазон концентраций, моль/л	Е _п , В	Уравнение регрессии I = a + bc, (I, мкА; c, моль/л)		R
			a ± Δa	b ± Δb	
Сорбит	1×10 ⁻⁵ ÷ 5×10 ⁻³	0.55	225 ± 2	(4.2 ± 0.1)× 10 ³	0.9991
Маннит	5×10 ⁻⁶ ÷ 5×10 ⁻³	0.55	197 ± 2	(3.2 ± 0.1)× 10 ³	0.9989
Глюкоза	5×10 ⁻⁴ ÷ 1×10 ⁻¹	0.55	232 ± 4	(4.3 ± 0.1)× 10 ³	0.9986
Мальтоза	1×10 ⁻⁵ ÷ 1×10 ⁻²	0.55	216 ± 2	(3.3 ± 0.1)× 10 ³	0.9972
Сахароза	5×10 ⁻⁵ ÷ 1×10 ⁻²	0.55	212 ± 3	(2.8 ± 0.2)× 10 ³	0.9968

Таблица 8

Аналитические характеристики определения органических соединений на СУ с ГЦР Ru

Субстрат	Диапазон концентраций, моль/л	Е _п , В	Уравнение регрессии <i>I</i> = <i>a</i> + <i>bc</i> , (<i>I</i> , мкА; <i>C</i> , моль/л)		R
			<i>a</i> ± Δ <i>a</i>	<i>b</i> ± Δ <i>b</i>	
Аминокислоты					
Цистеин	1×10 ⁻⁵ ÷ 5×10 ⁻³	0.50	3.3 ± 0.2	(2.8 ± 0.4) × 10 ³	0.9942
Цистин	5×10 ⁻⁵ ÷ 1×10 ⁻³	1.10	17.3 ± 0.6	(45 ± 1) × 10 ³	0.9991
Метионин	1×10 ⁻⁵ ÷ 1×10 ⁻³	1.00	61 ± 2	(28 ± 1)× 10 ³	0.9985
Витамины группы В					
Тиамин	1×10 ⁻⁴ ÷ 1×10 ⁻²	1.00	11.22 ± 0.09	(3.44 ± 0.04)×10 ³	0.9995
Рибофлавин	3×10 ⁻⁴ ÷ 1×10 ⁻²	-0.1	3.54 ± 0.03	(5.69 ± 0.07)×10 ²	0.9972
Пиридоксин	1×10 ⁻⁴ ÷ 1×10 ⁻²	0.90	7.94 ± 0.05	(1.92 ± 0.03)×10 ⁴	0.9998
Лекарственные соединения					
Инсулин	1×10 ⁻⁷ ÷ 1×10 ⁻⁴	1.05	102 ± 6	(1.4 ± 0.1)×10 ⁶	0.9974
Гентамицин	3×10 ⁻⁵ ÷ 1×10 ⁻²	0.80	50.9 ± 1.5	(6.1 ± 0.3)×10 ³	0.9992

Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации субстрата наблюдается в широком интервале концентраций: вплоть до $\sim 10^{-5}$ М и ниже для аминокислот и углеводов, на уровне 10^{-4} для витаминов. Среди лекарственных соединений удалось значительно повысить чувствительность определения инсулина: нижняя граница определяемых содержаний равна $1 \cdot 10^{-7}$ М.

Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.05 во всем диапазоне концентраций.

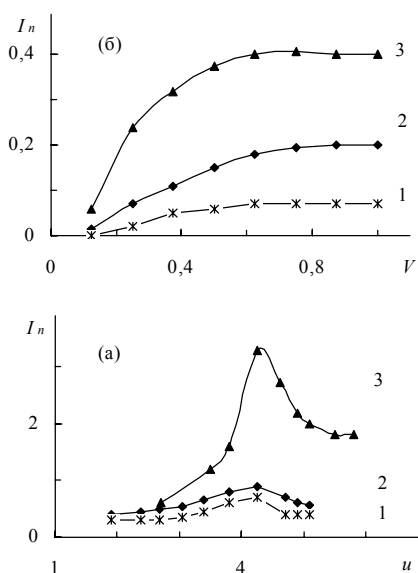


Рис. 14. Зависимость величины ПИА сигнала от объема инжектируемой пробы (а) и скорости потока (б) для витаминов В₂ (1), В₁ (2) и В₆ (3) соответственно

ХМЭ с пленкой ГЦР Ru использован для амперометрического детектирования серо-содержащих аминокислот, витаминов группы В и лекарственных соединений в условиях ПИА. Регистрацию ПИА сигнала проводили в потенциостатическом режиме. Для каждого соединения установлены электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА сигнала. На основании полученных экспериментальных результатов установлены рабочие условия регистрации ПИА сигналов. В качестве примера на рис. 14-15 представлены зависимости электрокаталитического отклика ХМЭ от объема пробы (V), скорости потока (u) и от налагаемого потенциала при проточно-инжекционном определении витаминов группы В.

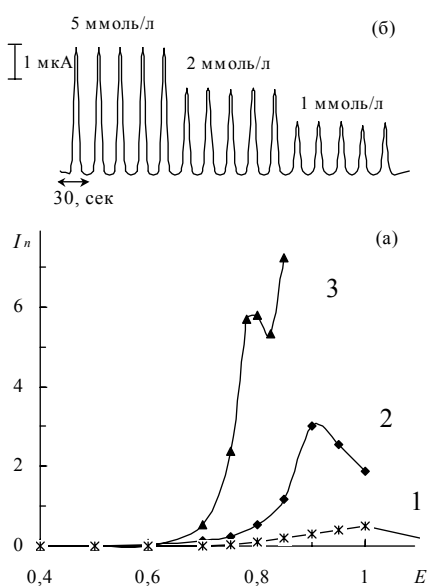


Рис. 15. Зависимость величины сигнала в ПИА от потенциала (а) для витаминов В₂ (1), В₁ (2) и В₆ (3) и от концентрации витамина В₁ (б)

Найдено изменение величины дисперсии от скорости потока. Коэффициент дисперсии определяли по отношению концентрации исходного раствора к величине концентрации в максимуме пика в условиях ПИА, приведенных к одинаковой размерности. Максимальная найденная величина, равная 3.5 при скорости потока $u = 4.25$ мл/мин, свидетельствует о том, что при выбранных условиях реализуется система с относительно малой дисперсией, то есть физическое разбавление пробы в потоке невелико. Воспроизводимость контура и высоты ПИА сигнала вполне удовлетворительна ($S_r < 0.05$). На рис.15 в качестве иллюстрации представлены ПИА сигналы окисления витамина В₁ на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru.

Использование электрокаталитического отклика ХМЭ в ПИА-условиях позволяет обеспечить теоретическую производительность до 120 проб/ч. Интенсивность ПИА сигнала линейно изменяется от концентрации аналитов в широком интервале (табл.9). Пределы обнаружения лежат на уровне мкмоль и даже пмоль, например, для инсулина.

Таблица 9

Аналитические характеристики проточно-инжекционного определения серосодержащих аминокислот, витаминов группы В и лекарственных соединений на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru на фоне 0.01 М H₂SO₄

Субстрат	Диапазон концентраций, мкмоль	Уравнение регрессии I = a + b×с, (I, мкА; с, мкмоль)		R
		a ± Δa	b ± Δb	
Аминокислоты				
Цистеин	0.006÷ 5.0	(3.8 ± 0.2) ×10 ⁻²	2.1 ± 0.1	0.9957
Цистин	0.01 ÷ 5.0	(7.6 ± 0.1) ×10 ⁻³	0.345 ± 0.001	0.9990
Метионин	0.008 ÷ 5.0	(1.12 ± 0.01) ×10 ⁻²	0.138 ± 0.001	1.0000
Витамины группы В				
Тиамин	0.5 ÷ 50	(13.07 ± 0.06)×10 ⁻³	(13.45 ± 0.05)×10 ⁻²	0.9990
Рибофлавин	1.0 ÷ 50	(3.39 ± 0.06)×10 ⁻⁴	(1.40 ± 0.04)×10 ⁻²	0.9975
Пиридоксин	0.2 ÷ 50	(17.10 ± 0.02)×10 ⁻³	(18.84 ± 0.03)×10 ⁻²	1.000
Лекарственные соединения				
Инсулин	0.00005÷ 0.5	(1.86 ± 0.09)×10 ⁻³	8.8 ± 0.3	0.9961
Гентамицина	0.01 ÷ 5.0	(1.05 ± 0.05)×10 ⁻³	(13.2 ± 0.2)×10 ⁻²	0.9995

Разработанные способы могут быть предложены для вольтамперометрического определения органических соединений в различных объектах.

Результаты определения витаминов в некоторых фармпрепаратах приведены в табл.10. Сопутствующие компоненты в рассматриваемых объектах не мешают определению рассматриваемых витаминов.

Таблица 10

Результаты определения витаминов группы В в фармпрепаратах на ХМЭ с неорганической пленкой ГЦР Ru на фоне 0.01 М H₂SO₄.

Фармпрепарат	Аналит	Нормируемое содержание, г	Найдено, г	S _r
Аэровит	Витамин В ₆	0.0050	0.0048 ± 0.0003	0.05
Гептавит	Витамин В ₆	0.020	0.019 ± 0.001	0.02
Тетравит	Витамин В ₁	0.0030	0.0029 ± 0.0001	0.03
Тетрафолевит	Витамин В ₁	0.020	0.019 ± 0.001	0.03

Предложен способ совместного определения глюкозы и инсулина ХМЭ с ГЦМ. Комбинация двух ХМЭ открывает перспективу для определения отношения глюкоза / инсулин, необходимого для лечения больных диабетом. Определение глюкозы проводили с помощью ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd, а инсулина – на электроде с пленкой ГЦР Ru . Исследовано взаимное влияние этих соединений на аналитический сигнал, регистрируемый на ХМЭ в интервалах концентраций, характерных для биологических жидкостей (крови, плазмы и сыворотки). Следует отметить, что концентрация глюкозы и инсулина в крови находятся на разном уровне: интервал концентраций для глюкозы составляет 2-14 мМ, а для инсулина – 0.1 – 1.0 мкМ. Установлено отсутствие перекрестной активности медиаторов в определяемом интервале концентраций для каждого соединения. Использование ХМЭ с ГЦМ позволяет проводить одновременное определение глюкозы и инсулина из одной пробы. Определению не мешают различные компоненты, присутствующие в крови. Для исключения влияния электроактивных примесей в биологических жидкостях, таких как аскорбиновая и мочева кислота, использовали защитную пленку из НФ. Анионы этих кислот, заряженные отрицательно, отталкиваются от катионообменной полимерной пленки и не мешают определению. Другие электрофильные соединения либо окисляются в другой области потенциалов, либо содержатся в гораздо меньших концентрациях, чем аналиты, и поэтому не мешают их определению. Результаты определения инсулина и глюкозы в модельной системе представлены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты вольтамперометрического определения инсулина на ХМЭ с пленкой ГЦР Ru и глюкозы на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd в модельной системе, по составу идентичной плазме; n =6, P =0.95, $t_{\text{табл}} = 2.57$

Аналит	C, М	Соотношение инсулин/ глюкоза	Введено, М мкМ(инсулин), мМ (глюкоза)	Найдено, мкМ(инсулин), мМ (глюкоза)	Sr
Инсулин	$1 \cdot 10^{-6}$ М	1 : 100	1.00	1.05 ± 0.02	0.02
		1 : 1000	1.00	0.95 ± 0.05	0.05
Глюкоза	$5 \cdot 10^{-3}$ М	0.01 : 1	5.00	4.9 ± 0.2	0.03
		0.001 : 1	5.00	5.1 ± 0.1	0.02

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы получения ХМЭ на основе графитовых электродов, модифицированных пленками ГЦФ Fe, ГЦФ Co, ГЦФ Ni, ГЦФ Cu, ГЦФ Pd, ГЦФ Ru, ГЦР Ru, а также ГЦФ Co-Cu, ГЦФ Ni-Pd. Пленки ГЦМ получают в одну стадию, используя метод циклической вольтамперометрии. Установлены рабочие условия электроосаждения ГЦМ на поверхности СУ.

2. Обнаружена электрокаталитическая активность разработанных ХМЭ на основе ГЦМ при электроокислении углеводов (сорбита, маннита, глюкозы, мальтозы, сахарозы), аминокислот (глицина, серина, цистеина, цистина и метионина), витаминов (V_1 , V_2 , V_6) и лекарственных соединений (инсулина и гентамицина). Из рассмотренных ГЦФ пленок углеводы окисляются только на ГЦФ Ni-Cu в щелочной среде. Серин и глицин также окисляются только на ГЦФ Ni-Cu на фоне щелочных растворов. Электроокисление цистеина происходит на всех ГЦФ пленках в широком интервале pH. Электрокаталитическое окисление на ХМЭ включает образование каталитически активных цианидных комплексов $Fe(CN)_6^{3-}$ (в кислой и нейтральной среде) или оксо- и гидроксо-частиц Ni (III) (в щелочной среде), которые окисляют углеводы и аминокислоты. Гетеровалентные оксо-соединения рутения в составе ГЦР Ru проявляет каталитическую активность только в кислой среде при окислении сорбита, серосодержащих аминокислот (цистеина, цистина, метионина), витаминов (V_1 , V_2 , V_6) и лекарственных соединений (инсулина и гентамицина). Электрокаталитический эффект на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом проявляется в уменьшении перенапряжения и увеличении тока окисления этих соединений.

3. Использование смешанных ГЦФМ в качестве модификаторов приводит к увеличению каталитической активности ХМЭ и повышению стабильности каталитического отклика электродов в различных средах. При окислении цистеина на ХМЭ с пленкой ГЦФ Co-Cu регистрируется 2-х и 7-кратное увеличение каталитического тока по сравнению электродами, покрытыми пленками ГЦФ Cu и ГЦФ Co соответственно. При окислении глюкозы на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd наблюдается более, чем 2-кратное увеличение каталитической активности по сравнению с пленкой ГЦФ Ni.

4. ХМЭ на основе ГЦМ использованы для вольтамперометрического определения ряда биологически активных веществ. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации аналита наблюдается в широком интервале концентраций: от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ М для аминокислот и углеводов и гентамицина, от $1 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-4} для витаминов, от $1 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-7} М для инсулина. Предложен способ вольтамперометрического определения глюкозы и инсулина при совместном присутствии с помощью сенсора на основе ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd и ГЦР Ru соответственно. Способы апробированы на модельных системах.

5. Установлена возможность использования ХМЭ с пленкой ГЦР Ru в качестве амперометрического детектора в условиях ПИА. Определены электрохимические и гидродинамические параметры регистрации ПИА-сигнала. Предел обнаружения БАВ на ХМЭ составляет 4.0, 9.0 и 5.0 нМоль для цистеина, цистина и метионина, 0.2, 0.5 и 0.1 мкМоль для тиамина, рибофлавина и пиридоксина, 5.0 и 0.02 нмоль для гентамицина и инсулина соответственно.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на электроде, модифицированном пленкой из гексацианоферрата рутения / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зиганшина, Л.Н. Тихонова, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т. 58, №12. - С.1277-1283.
2. Шайдарова Л.Г. Определение глюкозы по электрокаталитическому отклику графитового электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата (II) никеля (III) / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.А. Дружина, Г.К. Будников // Ученые записки Каз. гос. ун-та. Естественные науки. - 2005. - Т. 147, № 3. - С 73-80.
3. Давлетшина Л.Н. Электрокаталитические свойства гексацианоферратов переходных металлов, осажденных на графитовых электродах, при окислении органических соединений / Л.Н. Давлетшина, Л.Г. Шайдарова, Е.А. Дружина, Г.К. Будников // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: сб. науч. тр. / Саратов. Гос. ун-т. - Саратов: Научная книга, 2005. - С. 251-252.
4. Шайдарова Л.Г. Проточно-инжекционное определение водорастворимых витаминов В₁ В₂ и В₆ по электрокаталитическому отклику графитовых электродов, модифицированных пленкой из гексацианорутената(II) рутения(III) / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т.61. № 5. - С. 544-552.
5. Зиганшина С.А. Электрокаталитическое определение серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных оксидом рутения / С.А. Зиганшина, Л.Н. Тихонова, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // III Всероссийская конференция молодых ученых. Саратов, 2001. - Тез. докл. - С. 161.
6. Шайдарова Л.Г. Электрокатализ и амперометрическое детектирование серосодержащих аминокислот на электродах, модифицированных рутением и его соединениями / С.А. Зиганшина, Л.Н. Тихонова, Г.К. Будников // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 2003. - Тез. докл. - С.495.
7. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление некоторых витаминов на электроде, модифицированном плёнкой из гексацианорутената рутения / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Тихонова, Г.К. Будников // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 2003. - Тез. докл. - С.496.

8. Тихонова Л.Н. Проточно-инжекционное определение некоторых витаминов на электроде, модифицированном пленкой из гексацианорутената(II) рутения(III) / Л.Н. Тихонова, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // IV Всероссийская конференция молодых ученых. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов, 2003. - Тез. докл. - С. 194.
9. Тихонова Л.Н. Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами как метод исследования каталитических свойств композитных материалов на основе соединений рутения / Л.Н. Тихонова, С.А. Зиганшина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". Казань, 2003. - Тез. докл. - С.85.
10. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление углеводов на графитовом электроде, модифицированном гексацианоферратом никеля / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.А. Дружина, Г.К. Будников // VI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2004". Уфа, 2004. - Тез. докл. - С. 49-50.
11. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитический отклик композитных электродов с включенными платиновыми металлами при окислении сульфгидрильных соединений и его использование при разработке холинэстеразных биосенсоров / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, А.А. Галкина, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников // VI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2004". Уфа, 2004. - Тез. докл. - С. 51-52.
12. Шайдарова Л.Г. Композитные электроды с включенными платиновыми металлами для электрокаталитического определения цистеина / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, А.А. Галкина, Г.К. Будников // Всероссийская конференция по аналитической химии "Аналитика России 2004". Москва, 2004. - Тез. докл. - С. 203.
13. Шайдарова Л.Г. Использование электрода, модифицированного гексацианоферратом никеля для вольтамперометрического определения глюкозы / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.А. Дружина, Г.К. Будников // Всероссийская конференция по аналитической химии "Аналитика России 2004". Москва, 2004. - Тез. докл. - С. 204.
14. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление и вольтамперометрическое определение инсулина на графитовом электроде, модифицированном пленкой из гексацианорутената(III) рутения(II) / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.В. Егорова, Г.К. Будников // Всероссийская научная конференция с международным участием "Электроаналитика-2005". Екатеринбург, 2005. - Тез. докл. - С.141.

15. Шайдарова Л.Г. Вольтамперометрическое определение цистеина после предварительного концентрирования на поверхности гибридной пленки гексацианоферрата(III) никеля(II) и палладия(II) / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Г.К. Будников // II Международный симпозиум “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии”. Краснодар, 2005. - Тез. докл. - С.440-441.
16. Давлетшина Л.Н. Электроокисление глюкозы на электродах с пленкой гексацианоферрата никеля или никеля-палладия / Давлетшина Л.Н., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. // Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов–2006". Москва, 2006. - Тез. докл. - С. 22.

Соискатель

Л.Н. Давлетшина